

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003)

PCT

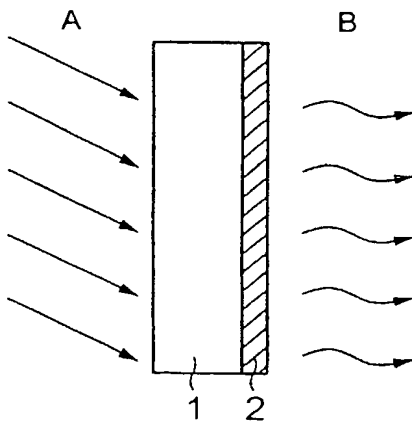
(10) 国際公開番号
WO 03/087003 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C03C 17/30, C09D 183/08, 5/32 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/04283 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鯨井 正見 (KUJIRAI, Masami) [JP/JP]; 〒332-0011 埼玉県 川口市 元郷 2-1 5-2-2 4 1 3 Saitama (JP).
(22) 国際出願日: 2003 年 4 月 3 日 (03.04.2003) (74) 代理人: 鷹野 みふね (TAKANO, Mifune); 〒150-0002 東京都 渋谷区 渋谷 1-1 2-1 2, 宮益坂東豊エステート 6 0 2 号 Tokyo (JP).
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2002-111573 2002 年 4 月 15 日 (15.04.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 セクト化学 (KABUSHIKIKAISHA SEKUTO KAGAKU) [JP/JP]; 〒335-0002 埼玉県 蕨市 塚越 6 丁目 1 3 番 1 0 号 Saitama (JP).
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,

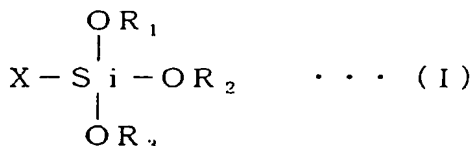
[続葉有]

(54) Title: WATER-BASED HEAT-RADIATION-PREVENTIVE COATING MATERIAL FOR GLASS, HEAT-RADIATION-PREVENTIVE GLASS, AND METHOD OF PREVENTING HEAT RADIATION

(54) 発明の名称: ガラス用水溶性熱放射防止塗料及び熱放射防止ガラス並びに熱放射防止方法



(57) Abstract: A water-based heat-radiation-preventive coating material for glasses which is obtained by adding 0.001 to 10 wt.% silane coupling agent represented by the general formula (I) (X is a group reactive or compatible with organic materials and R₁ to R₃ each is OH or a group capable of generating a silanol upon hydrolysis) to deionized water having a total anion content of 700 mg-CaCO₃/L or lower. The coating material is applied to one side of a glass substrate to form a heat-radiation-preventive coating film. The coated glass substrate is disposed so that the coating film side faces the space inside. Thus, heat radiation from the glass to the inside can be prevented. The water-based heat-radiation-preventive coating material enables a heat-radiation-preventive coating film excellent in adhesion to glasses and in durability to be evenly and easily formed. Also provided are a heat-radiation-preventive glass having such coating film and a method of preventing heat radiation from a glass.



[続葉有]

WO 03/087003 A1



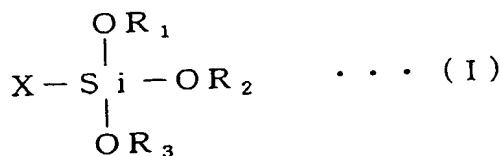
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(57) 要約:

一般式 (I) のシランカップリング剤 (Xは有機材料と反応性もしくは相溶性のある基、 $R_1 \sim R_3$ はOH基又は加水分解してシラノールを生成しうる基) を、全アニオン量が $700 \text{ mg CaCO}_3 / \text{L}$ 以下の脱イオン水に $0.001 \sim 10$ 重量%配合してガラス用水溶性熱放射防止塗料とし、これをガラス基板の片面に塗布して熱放射防止被膜を形成させて被膜面を空間内部に向けて配置することにより、ガラスから内部への熱放射を防止できるため、ガラスへの密着性と耐久性に優れた熱放射防止被膜を均一かつ簡便に形成しうるガラス用水溶性熱放射防止塗料、及びかかる被膜を設けた熱放射防止ガラス、並びにガラスからの熱放射を防止する方法を提供しうる。



明細書

ガラス用水溶性熱放射防止塗料及び熱放射防止ガラス並びに熱放射防止方法

5

技術分野

本発明は、熱放射防止能を有する被膜を形成しうる新規なガラス用水溶性熱放射防止塗料、及びガラス基板にかかる熱放射防止能を有する被膜を設けた新規な熱放射防止ガラス、並びにそれを用いた熱放射防止方法に関する。詳しくは、本発明は、建物や車両などの閉鎖された空間の窓ガラス面が日射により加熱されて温度上昇しても、日射熱を吸収したガラスから閉鎖空間内への熱放射を防止しう

10 る被膜を、安価に且つ簡便に形成しうる被膜形成材料、及びそのような熱放射防止被膜を設けることにより、被膜側から閉鎖空間内への熱放射を防止することができる熱放射防止ガラスに関する。

15

背景技術

- 一般に、建物や車両などのガラス窓を有する閉鎖空間をもつものにおいては、ガラス面が日射により加熱されて高温となり、そのガラスに吸収された日射熱が室内や車内などの閉鎖空間内部に放射されて内部の温度が上昇し、特に夏期等にエアコンの効きが悪くなるなどの様々な問題を引き起こす場合がある。
- 20 このような日射熱の放射を防止するために、従来より、各種の無機質又は有機質の物質を用いた日射を吸収する熱線吸収ガラスや日射を反射する熱線反射ガラスなどが開発されている。しかし、これらはガラスを透過して直接閉鎖空間内に入射する日射熱を遮断させるために、日射熱そのものを吸収する有機物や無機物を用いたり、日射熱を反射する金属や無機物などを用いたりするものである。
- 25 このような日射熱を直接吸収したり反射したりする熱線吸収ガラスや熱線反射ガラスにおいて、その日射熱遮断効果を高めるには、日射熱を吸収したり反射したりする物質を増加させる方法があるが、コストが高くなる、あるいは可視光線帯域の透明度が大きく低下するため内部が暗くなる、などの実用面での不利を伴う。

また、日射熱を吸収するガラスは、ガラスに吸収された熱が、時間において、再度内部に熱放射されるので、閉鎖空間内部の熱負荷の低減は大きく見込めないという欠点があった。

一方、日射熱を反射するガラスは、常温熱放射の波長域の波長をほとんど吸収しないので再放射の原因とはならないが、これらも同様に、赤外線を反射させる金属やセラミックスなどを用いているので、可視光線まで反射して中が暗くなる欠点があった。

これらのことを解決するために金属層を中央に配置して、その両側に金属カバー層を形成することにより屈折率を調整し可視光線透過率を70%程度まで上げて、ガラスに貼着することにより赤外線を反射させる多層系の保温材（特開昭59-103749）や、放射を低下させる低放射膜として SnO_2 :F膜を用いて、色ムラを低減させるために SnO_2 膜と SiO_2 膜をガラス基板との中間に積層した低放射ガラスと該低放射ガラスを使用したガラス物品（特開2001-2449）などがあるが、可視光線帯域の透明度はいまだ充分とはいえない。

また、これらのガラスやフィルムを作成するには、金属やセラミックスをガラスにコートさせるために、真空蒸着やスパッタリングなどの装置を用いなければならず、経済的にも大きく不利となる。

これらのことから、可視光線帯域における透明度が高く、且つ日射熱を吸収したガラスからの熱放射を防止して日射による熱負荷を低減できる安価な熱放射防止ガラスが待たれていた。

これに対し、本発明者らは、ガラス基板の片面に可視光線透過率が大きく日射熱吸収率及び常温熱放射の波長域における放射熱吸収率が小さくなるように被膜を形成し、該被膜面を室内や車内などの閉鎖された空間の内部側に配置することにより、日射を吸収して高温となったガラスからの常温熱放射の波長域における熱放射を有効に防止し、閉鎖空間内部の熱負荷を低減することができることを実験により見出した。

しかしながら、かかる熱放射防止能を有する被膜をガラスへ形成することは必ずしも容易ではなかった。すなわち、住宅の窓ガラス、車の窓ガラス等において被膜を形成するには、通常、あらかじめフィルム状またはシート状に形成した被

膜や被膜を形成したフィルムまたはシートをガラスに熱融着や接着により貼着する方法、プラスチックを適当な溶剤に溶かしてガラスに塗布し乾燥、固化させる方法、固着させる方法などがとられるが、これらの方法では、大掛かりな設備が必要となったり、有機溶剤系のプラスチックを用いるとプラスチックを溶かすための溶剤の回収処理が必要となる、また、既存のガラス面に後から水溶性のプラスチックを用いて窓ガラスに被膜を形成すると乾燥時間が遅く塗りムラが多く発生してしまう、といったような様々な欠点があった。

したがって、コーター等により各種フィルムに均一に塗布したフィルムまたはシートにしないと貼付することが難しく、また、これらのフィルムやシートを窓ガラスに貼着するには専門の作業員が必要となり経済的にも不利であった。

よって、ガラスの一面に、密着性及び耐久性に優れた熱放射防止被膜を、均一かつ簡単に、しかも安価に形成するための有効な方法の開発が待たれていた。

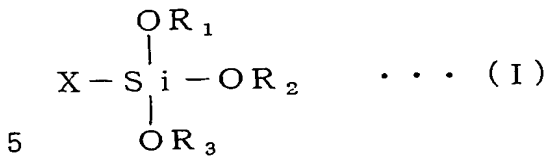
発明の開示

本発明は、ガラスに対する密着性および耐久性に優れた被膜を均一かつ簡便にしかも安価に形成するためのガラス用水溶性熱放射防止塗料、及びかかる被膜を形成した熱放射防止ガラス、並びに日射により高温となったガラスからの常温熱放射の波長域における熱放射を有効に防止する熱放射防止方法を提供することを課題とする。

本発明者らは、鋭意検討した結果、シランカップリング剤を脱イオン水に配合することにより、ガラスに対する密着性および耐久性に優れた熱放射防止被膜を均一かつ簡便に形成するための安価なガラス用水溶性熱放射防止塗料が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、以下の(1)～(9)に示すガラス用水溶性熱放射防止塗料、それを用いた熱放射防止ガラス及びその製造方法、並びにそれを用いた熱放射防止方法に関する。

(1) 下記一般式(I)で表されるシランカップリング剤を、全アニオン量が700mg CaCO₃/リットル以下の脱イオン水に、0.001～10重量%配合してなることを特徴とする、ガラス用水溶性熱放射防止塗料。



(式中、Xは有機材料と反応性もしくは相溶性のある基を表す。R₁、R₂、R₃は、各々独立してOH基又は加水分解してシラノールを生成しうる基の中から選ばれ、相互に同一でも異なってもよい。)

(2) 前記一般式(I)中のXが、アミノ基であることを特徴とする、(1)記載のガラス用水溶性熱放射防止塗料。

(3) 陽イオン界面活性剤または非イオン界面活性剤を0.005～3.5重量%含有する、(1)又は(2)記載のガラス用水溶性熱放射防止塗料。

(4) ガラス基板の片面に、(1)～(3)のいずれかに記載のガラス用水溶性熱放射防止塗料からなる塗布層により形成された熱放射防止被膜を設けたことを特徴とする、熱放射防止ガラス。

(5) 前記熱放射防止被膜の可視光線透過率がガラス基板の可視光線透過率より大きく、且つ、該熱放射防止被膜の日射熱吸収率及び常温熱放射の波長域における放射熱吸収率がガラス基板の日射熱吸収率及び常温熱放射の波長域における放射熱吸収率よりも小さいことを特徴とする、(4)記載の熱放射防止ガラス。

(6) 前記熱放射防止被膜の可視光線透過率が90%以上、日射熱吸収率が0.01～11%、及び常温熱放射の波長域における放射熱吸収率が0.01～20%であることを特徴とする、(4)又は(5)記載の熱放射防止ガラス。

(7) ガラス基板の片面に、(1)～(3)のいずれかに記載のガラス用水溶性熱放射防止塗料を塗布して塗布層を形成する塗布工程と、前記塗布層を乾燥させて熱放射防止被膜を形成する乾燥工程とを含むことを特徴とする、熱放射防止ガラスの製造方法。

(8) 前記熱放射防止被膜の可視光線透過率が90%以上、日射熱吸収率が0.01～11%、及び常温熱放射の波長域における放射熱吸収率が0.01～20%であることを特徴とする、(7)記載の熱放射防止ガラスの製造方法。

(9) 日射熱を吸収したガラスからの熱放射を防止する方法において、(4)～(6)のいずれかに記載の熱放射防止ガラスを、前記ガラス基板面が日射熱の照射される側に向くように配置して、前記熱放射防止被膜面からの熱放射を防止す

ることを特徴とする、熱放射防止方法。

ガラスは、太陽光線から照射される日射熱等の照射熱を吸収する。ここで、太陽光線の波長範囲は $0.3\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ であるが、通常、一般的な透明板ガラスにおいても $2.5\mu\text{m}$ 以上の赤外線帯域の吸収ばかりでなく、 $2.5\mu\text{m}$ 以下5の可視光線、近赤外線も吸収する。そして、その日射熱の吸収によりガラスの温度は上昇し、ガラスに吸収された熱は、対流、放射により室内側または外気へ放熱される。

ここで、室内や車内などの閉鎖された空間内部の空気の対流は小さいので、対流熱伝達は比較的小さい。一方、放射による熱伝達は、ガラスと中の空気などの物質や内部の物体との間の直接の熱伝達であり、空気の対流にはほとんど影響され10ない。つまり、ガラスを通して空間内部に入射する熱は、閉鎖空間内においては、放射による熱伝達の割合が大きくなる。

また、ガラスに吸収される日射熱は、ガラスの厚さが厚くなるほど大きくなり 3mm ガラスにおいても約6%以上になる。そして、ガラスからの熱放射は、閉鎖空間内においては大きな熱負荷となる。したがって、ガラスに吸収された日射熱が再放射により閉鎖空間内に入射するのを防止して、外気に多く放射させれば、閉鎖空間内の熱負荷の低減を図ることができると考えられる。

一般に、有機物は無機物と異なり可視光線帯域および赤外線帯域の吸収、反射が小さく透過が大きい。本発明者らは、赤外線帯域の吸収、反射が小さく透過が20大きい特定の有機材料からなる被膜をガラスの片面に形成し、その被膜を閉鎖空間の内側に向けて配置すれば、ガラスの可視光線透過率をほとんど低下させずに空間内部の熱負荷を低減できることを見出し、本発明を完成したものである。

なお、太陽光線から照射される波長の範囲は $0.3\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ であるが、日射熱を吸収して温度が高くなったガラスから熱放射される波長の範囲は $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の常温熱放射の波長域である。したがって、ガラスに吸収された熱が放射により閉鎖空間内部に入射することを防止するには、 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の波長域の熱放射を防止するのが好ましい。

すなわち、ガラス表面の常温熱放射の波長域の放射熱吸収率を小さくすれば良い。つまり、常温熱放射の波長域 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ において吸収率の小さい物体

からなる被膜を、ガラスの表面に形成するのが好ましい。そして、かかる被膜を形成した面を閉鎖空間の内側に向けて配置することにより、ガラスと中の物体との間の放射熱伝達量は、より減少する。

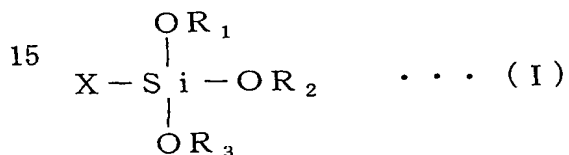
5 以下、本発明を詳細に説明する。

1. ガラス用水溶性熱放射防止塗料

本発明のガラス用水溶性熱放射防止塗料は、シランカップリング剤を脱イオン水に配合してなることを特徴とする。すなわち、本発明のガラス用水溶性熱放射防止塗料は、基材である水にシランカップリング剤を溶解させたものである。

10 (1) シランカップリング剤

本発明で用いられるシランカップリング剤は、下記一般式 (I) で表されるものである。



20 ここで、式 (I) 中、Xは有機材料と反応性もしくは相溶性のある基を表す。
R₁、R₂、R₃は、各々独立してOH基又は加水分解してシラノールを生成する基の中から選ばれ、相互に同一でも異なってもよい。

X基の具体例としては、アミノ基、アミノアルキル基、ビニル基、エポキシ基、グリシドキシ基、アクリル基、メタクリル基、メルカプト基等、及びこれらの
25 基を含有するアルキル基などの有機基が挙げられる。

R₁、R₂、R₃基の具体例としては、OH基の他、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アラルキルオキシ基、アリルオキシ基、ハロゲン基等が挙げられる。好ましくは、メトキシ基、エトキシ基等、あるいは塩素等のハロゲン基である。

かかるシランカップリング剤としては、具体的には、ビニルトリクロルシラン
30 、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス (βメトキシエトキシ) シラン、β- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシド

キシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

これらのうち、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β メトキシエトキシ)シラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤は、水溶液中でシラノール基の縮合反応が早く起こってゲル化しやすいため、脱イオン水にシランカップリング剤を配合した後すぐにガラスに塗布するのが好ましい。

シランカップリング剤の中には、加水分解しにくいものもあるので、そのような場合は酢酸や酢酸とアルコールの混合物を0.1~2重量%程度混合させて加水分解速度を速めることもできる。なお、エポキシ基を含有するシランカップリング剤は、水単独またはアルコールでは加水分解が進まない場合があるので、そのときは触媒を用いるとよい。

アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を含有するシランカップリング剤は、通常、加水分解速度が速く、触媒も不要である。そして、アミノ基との相互作用により、水溶液中で安定にゲル化するまでに時間がかかる。したがって、長期保存して使用する場合には、アミノ基を含有するシランカップリング剤を用いるのが好ましい。ただし、あまり長く保存するとアミノ基が酸化されて NO_2 となり赤や黄色に呈色するため、長期保存して使用する場合には、酸化防止剤等を併用するのが好ましい。

かかるシランカップリング剤は、所望により当業技術者により容易に合成できる。また、各種市販品を使用することもでき、例えば商品名「KBE403」、「KBM603」、「KBM6123」（いずれも信越化学工業株式会社製）などが入手可能である。

- 5 一般的に物体に塗料を付着させるときには、ポーラーな物体にはポーラーな塗料、ノンポーラーな物体にはノンポーラーな塗料を使うと付着しやすいことが知られている。例えば、きれいなガラス表面は電氣的に不均衡であるために非常にポーラーであるが、多くのプラスチックはノンポーラーであるためガラス表面に付着しにくい。このため、ガラスとプラスチックを密着させるために、
- 10 H基、 $-COOH$ 基、 $-C=O$ 基、 $-COOCH_3$ 基のような極性群をもったエポキシ、ブチラール、ポリビニルアセテート、ポリアクリレート等が用いられている。また、ポーラーなガラス表面とノンポーラーなプラスチックを付着させるためのバインダーとして、各種のシランカップリング剤が使用されている。

- しかしながら、本発明では、シランカップリング剤を単なるバインダーとして
- 15 ではなく、それ自体で熱放射防止被膜を形成し熱放射防止効果を発揮しうることを見出したものである。したがって、ポーラーなガラス表面にシランカップリング剤を含む塗料を塗布するだけで、密着性のみならず、優れた熱放射防止効果を有し、且つ可視光線帯域における透明度の高い被膜を形成することができる。

- シランカップリング剤の加水分解反応については明確でない部分も多いが、シ
- 20 ランカップリング剤のアルコキシシリル基 ($Si-OR$) は、水に溶解するとただちに加水分解されシラノール基となり無機物（金属）等と結合し、 $Si-O-M$ （ガラス・金属等）結合が形成すると考えられる。そして、ガラス表面にはシラノール基が定温で乾燥中に重合が起こり鎖状のポリシロキサンの被膜を形成する。

- 25 この表面に形成されたポリシロキサンの被膜とガラスとはカップリング反応によるもので、単にガラスにポリマーが密着するのとは異なり、密着性および耐久性にも非常に優れたガラス用の可視光線透過率が高く常温熱放射の波長域において放射熱吸収率の小さい熱放射防止被膜を形成することができる。そして、このポリシロキサンの被膜とガラスの組み合わせが、意外なことに、ガラス板に優れ

た熱放射防止効果をもたらす。

尚、上記式で表されるシランカップリング剤はポリマーとの配合によりメタリック塗料組成物（特公平6-19080）や撥水型防汚塗料組成物（特開平6-192596）として使われているが、シランカップリング剤単体およびその組成物をガラス用熱放射防止塗料とした事例はなく、さらに、それを水溶性にしたガラス用熱放射防止塗料の事例はない。

(2) 脱イオン水

本発明のガラス用水溶性熱放射防止塗料に用いられる基材である水は、全アニオン量が700mg CaCO₃/リットル以下の脱イオン水である。

すなわち、シランカップリング剤を混合する前の水（他の任意成分をすべて溶解した後）の全アニオン量が700mg CaCO₃/リットル以下、好ましくは、600mg CaCO₃/リットル以下、さらに好ましくは580mg CaCO₃/リットル以下とする。

水中でシラノール基は、懸濁している無機物（金属など）及びその化合物や溶解している無機物（金属など）及びその化合物等と結合する。そして、水中で塩を構成している無機イオン、例えばCa²⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺などと結合する。そして、シラノール基は弱酸性で陽イオン交換能をもつため、水中に遊離している陰イオンが存在するとシラノール基と反応する。

したがって、シランカップリング剤を溶解する水は、ろ過およびイオン交換等の方法を用いて水中の無機物（金属等）の懸濁物および水中に溶解している無機イオン、遊離している陰イオンを除去したものをを用いる必要がある。すなわち、全カチオン及び遊離している陰イオンを一定範囲以下に除去した脱イオン水を用いる必要がある。

中性の水中においてカチオンは全て塩を構成している。したがって、カチオンの量を測定するにはアニオンの量を測定すればよい。そして、過マンガン酸カリウムにより酸化滴定すると塩構成アニオンと水中に遊離している陰イオン（遊離炭酸・ケイ酸等）も測定することができる。すなわち、全アニオン（塩構成アニオン+遊離している陰イオン）を測定することにより全カチオン及び遊離している陰イオンの測定ができる。したがって、ここでいう全アニオンとは、全カチオ

ン（塩構成カチオン）＋遊離している陰イオンのことをいう。

本発明においては、測定した全アニオン量の単位として、過マンガン酸カリウム消費量を CaCO_3 の量に換算した「 $\text{mg CaCO}_3/\text{リットル}$ 」を用いた。

- よって、過マンガン酸カリウムによる方法以外の方法により全カチオン及び遊離
5 している陰イオンの量を測定して求めた数値であっても、それを CaCO_3 の量に換算すれば本発明の全アニオン量（ $\text{mg CaCO}_3/\text{リットル}$ ）を求めることができる。なお、イオン除去方法は、ろ過や、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂等を用いたイオン交換等、従来公知のいずれの方法を用いてもよい。

- また、水中に有機物が存在すると上記一般式（I）中のX基と反応または相溶
10 するため、有機物を除去した水を用いるのが好ましい。さらに、水中に有機物等が存在すると過マンガン酸カリウムを消費するので、過マンガン酸カリウム消費量の測定は、水中の有機物を取り除いた後に測定する必要がある。なお、有機物の除去も、ろ過やイオン交換等の方法で行うことができる。

（3）シランカップリング剤の濃度

- 15 本発明のガラス用水溶性熱放射防止塗料中におけるシランカップリング剤の濃度は、脱イオン水全量に対し、0.001～10重量%、好ましくは0.005～8重量%、より好ましくは0.01～6重量%、特に好ましくは0.01～5重量%である。

- 一般的にシラノール基は水溶液中では非常に不安定で、経時変化によりシラノール基の縮合反応が起こり、ゲル化する。シラノール基がゲル化してポリシロキサンとなると、ガラス面との $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$ 結合が困難となり熱放射防止ガラスの熱放射防止被膜の形成が容易にできなくなる。そして、水に溶解しているシラノール基の濃度が高いほど縮合反応は起こりやすくなる。

- 一方、水に溶解するシランカップリング剤の量が少ないと、逆にシラノール基
25 の濃度が低くなりすぎ、表面を覆う塗膜の形成、すなわち熱放射防止被膜の形成が難しくなる。これらのことから、水に溶解するシランカップリング剤の量は、脱イオン水全体に対し上記範囲とするのがよい。

（4）その他の任意成分

本発明のガラス用水溶性熱放射防止塗料をガラスに塗るときに、はじきやく均

等に塗りずらい場合には、濡れ性を大きくして塗りやすくするのが好ましい。濡れ性を大きくするには界面活性剤が有効であり、その種類等には特に制限はないが、陰イオン界面活性剤、両性界面活性剤を用いると陰イオンとシラノール基が反応する場合があるため、通常は陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤を用いるのが好ましい。

陽イオン界面活性剤としては、モノアルキルアミン塩、ジアルキルアミン塩、トリアルキルアミン塩、塩化（又は臭化、ヨウ化）アルキルトリメチルアンモニウム、塩化アルキルベンザルコニウム等が挙げられる。非イオン界面活性剤としては、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレングリコール、脂肪酸ポリエチレングリコール、脂肪酸ポリオキシエチレンソルビタン、脂肪酸アルカノールアミド等が挙げられる。

一般的に界面活性剤は、臨界ミセル濃度以上の濃度で初めて界面活性剤としての本当の性質が表れるが、本発明のガラス用水溶性熱放射防止塗料においては、ガラス面に均等に塗ることができればよい。しかし、一方で、界面活性剤を大量に入れすぎるとヌリムラの原因となる場合がある。したがって、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤の濃度は、塗料全量に対し0.005～3.5重量%、好ましくは、0.01～2重量%程度とするのが好ましい。

また、これらのガラス用水溶性熱放射防止塗料には、腐敗防止や加水分解促進等のため、メチルパラベンやアルコール、あるいはシランカップリング剤と反応あるいは相溶しない腐敗防止剤や酸化防止剤等を、必要に応じて含有させることができる。

アルコールを使用する場合は、メタノール、エタノール、IPA等の低級アルコールを1～10重量%程度用いるのが好ましい。

(5) ガラス用水溶性熱放射防止塗料の製造方法

本発明のガラス用水溶性熱放射防止塗料は、上記脱イオン水にシランカップリング剤を、必要に応じて他の任意成分とともに配合し溶解することにより得られる。配合の順番は特に制限はないが、ゲル化防止等の観点から、他の任意成分を

配合した後にシランカップリング剤を配合するのが好ましい。

- より好ましくは、脱イオン水にシランカップリング剤を添加後、または、メタノール、エタノール等の低級アルコールにシランカップリング剤を溶解後に脱イオン水を添加した後、必要に応じて酢酸、塩酸、 Sn 等の加水分解触媒を添加して、攪拌、超音波振動等を加えてシランカップリング剤溶液を調製する。

(6) ガラス用水溶性熱放射防止塗料の用途

- 本発明のガラス用水溶性熱放射防止塗料は、構築物や建物、車両などの窓ガラスとして用いられる種々のガラス基板の片面に塗布し乾燥させることにより、可視光線透過率が大きく且つ日射熱吸収率及び常温熱放射の波長域における放射熱吸収率が小さく、しかも密着性及び耐久性に優れた熱放射防止被膜を、均一且つ簡単に形成させることができる。

- このようにして得られるガラス基板と熱放射防止被膜からなるガラス複合体は、可視光帯域における透明度が高く、且つ日射により高温となったガラスから被膜側への熱放射を効果的に防止できることから、室内や車内などの閉鎖空間内部側に前記被膜が向くように配置することにより、空間内部への熱放射を効果的に防止して、ガラスに吸収された熱を外気に多く放射させることで内部の熱負荷を低減することができる。また、従来からある構築物や建物、車両などの窓ガラスに後から上記塗料を塗布することにより、熱放射防止被膜を形成し、同様の効果を得ることもできる。

20

2. 熱放射防止ガラス

本発明の熱放射防止ガラスは、ガラス基板の片面に、上述した本発明のガラス用水溶性熱放射防止塗料からなる塗布層により形成された熱放射防止被膜を設けたものであり、ガラス基板と熱放射防止被膜との複合体から構成される。

25 (1) ガラス基板

ガラス基板に用いられるガラスの種類には、特に制限はなく、透明板ガラスのみならず、熱線吸収ガラス、熱線反射ガラスなどであってもよい。日射を受けて吸収した日射熱を熱放射しうる性質を有するものであれば、いずれも本発明の効果を十分発揮することができる。

熱線吸収ガラス、熱線反射ガラスなどは、さらに片面に前記熱放射防止被膜を形成することにより、直接入射する日射を阻止するとともに、日射を吸収して高温となったガラスからの熱放射も阻止できるので、本発明の熱負荷の低減効果がさらに向上する。

- 5 ガラス基板の厚さについても特に制限はないが、好ましくは0.1～20mm、より好ましくは1～20mmである。ガラスの素材が同じでも、厚さが厚くなればなるほど日射熱吸収率は増加してガラスからの熱放射が増加するので、ガラスからの熱放射を遮断する効果は大きくなる。

(2) 熱放射防止被膜

- 10 本発明の熱放射防止ガラスにおける熱放射防止被膜は、上述した本発明のガラス用水溶性熱放射防止塗料からなる塗布層によって形成されている。すなわち、前記ガラス用水溶性熱放射防止塗料をガラス基板の一面に塗布し、乾燥させることにより形成される。

- さらには、前記熱放射防止被膜の可視光線透過率がガラス基板の可視光線透過率より大きく、且つ、該熱放射防止被膜の日射熱吸収率及び常温熱放射の波長域における放射熱吸収率がガラス基板の日射熱吸収率及び常温熱放射の波長域における放射熱吸収率よりも小さくなるように、熱放射防止被膜を形成するのが好ましい。

- ここで、放射熱伝達量と、物質の可視光線透過率、日射熱吸収率及び放射熱吸収率との関係について以下に述べる。

<放射熱伝達量と物体の放射率との関係>

放射熱伝達における放射熱 Q は、次の式で表わされ、これは真空中においても伝達可能である。

$$Q = \sigma \cdot \varepsilon \cdot (T / 100)^4$$

- 25 ただし、 σ はステファン・ボルツマン定数、 ε は物体の放射率、 T は物体の絶対温度である。この式から明らかなように、放射率を小さくすればその物体から放射される熱量は少なくなる。

また、物体表面から低温帯域の流体等の物体に伝達される放射熱伝達（放射伝熱）による熱伝達量 Q_2 は、式で表わすと次のようになる。

$$Q_2 = \sigma \times f(\epsilon) \times [(T_r / 100)^4 - (T_o / 100)^4]$$

ただし、 σ はステファン・ボルツマン定数、 $f(\epsilon)$ は物体間の放射伝熱の放射係数、 T_r は物体の表面温度(K)、 T_o は低温帯域の物体の表面温度(K)である。

- 5 この式から明らかなように、物体表面間の放射伝熱の放射係数を小さくすれば、その物体間の放射熱伝達量は減少する。
そして、放射伝熱係数は次の式で表される。

$$f(\epsilon) = 1 / (1 / \epsilon_1) + (1 / \epsilon_2) - 1$$

ただし、 ϵ_1 =高温帯域側の物質の放射率、 ϵ_2 =低温帯域側の物質の放射率

10。

したがって、物体間の一方の放射率を小さくすれば、放射伝熱係数 $f(\epsilon)$ は小さくなり放射熱伝達量は減少する。

- すなわち、ガラスの両側に同じ物体があるとガラス表面からの放射による熱伝達
15 は同じになる。したがって、ガラスの片面に放射率の小さい物質からなる被膜を形成すると、被膜を形成した面の放射率は小さくなるので、被膜を形成した面と物体間の放射伝熱係数も小さくなり、被膜が形成されていないガラス表面からの放射熱伝達量に対して減少する。

- つまり、閉鎖された建物や車両などに設けられた窓ガラスの室内側表面に放射率の小さい物質からなる被膜を形成すると、日射を受けて高温となったガラスの
20 室内側表面と、室内(閉鎖空間内部)にある空気等の物体との間の放射熱伝達量は減少し、ガラスに吸収された熱は外気に多く放熱されるので、内部の熱負荷は低減される。

<物体の放射率と放射熱吸収率との関係>

- 通常、金属のような物体は、日射熱等の一部を吸収して、他をすべて反射する
25 ので吸収率 α 、反射率 ρ の間に次の関係式「 $\alpha + \rho = 1$ 」が成り立ち、可視光線、赤外線帯域において透過しないことが分かる。しかし、ガラスやプラスチックなどの物体は、日射熱等の一部を吸収し、一部を反射し、さらに一部を透過する灰色体である。このような灰色体の場合は、吸収率 α 、反射率 ρ 及び透過率 τ の間に次の関係式「 $\alpha + \rho + \tau = 1$ 」が成り立ち、可視光線、赤外線帯域において透過

する放射熱があることが分かる。

キルヒ・ホッフの法則によると、かかる熱の吸収率と放射率とは等しいので、日射により高温となったガラスからの放射熱を遮断させるには、かかるガラスからの熱放射の波長範囲、すなわち常温熱放射における波長域において、透過が
5 大きく、吸収率の小さい物質を選択するのが好ましい。このときの常温熱放射の波長域は5～50 μm の範囲である。

すなわち、本発明のガラス用水溶性熱放射防止塗料からなる熱放射防止被膜を、5～50 μm の波長域における放射熱吸収率がガラス基板のそれより小さくなるようにガラス基板面に形成させれば、その被膜表面からの常温熱放射の波長域
10 における放射熱伝達量は、さらに減少する。

このように、本発明の熱放射防止ガラスに用いられる熱放射防止被膜は、可視光線透過率がガラス基板のそれより大きく、且つ日射熱吸収率及び常温熱放射の波長域における放射熱吸収率が共にガラス基板のそれより小さくなるように形成されるのが好ましく、より好ましくは可視光線透過率が90%以上（特に好まし
15 kは92%以上）であり、日射熱吸収率が0.01～11%、及び常温熱放射の波長域における放射熱吸収率が0.01～20%となるように形成されるのがよい。

可視光線透過率が上記範囲より小さいと、十分に高い透明感を有する熱放射防止ガラスが得られない場合がある。また、日射熱吸収率及び放射熱吸収率が上記
20 範囲より高いと、閉鎖空間内部への熱放射を効率よく防止することができず、内部の熱負荷を低減させる本発明の効果が十分に発揮されない場合がある。

なお、上記可視光線透過率及び日射熱吸収率並びに放射熱吸収率は、シランカップリング剤の濃度を変えることにより調整することができる。シランカップリング剤の濃度が高くなると被膜の厚みが厚くなり、濃度が低くなると厚みが薄くなる傾向にある。被膜の厚みを調整することにより、所望の可視光線透過率及び
25 日射熱吸収率並びに放射熱吸収率を得ることができる。

<熱放射防止被膜の厚み>

本発明の熱放射防止被膜の厚みは特に限定されるものではないが、ランバート・ベールの法則によると、放射、例えば光を吸収する材料の厚さを大きくすると

放射熱吸収量が増加し、小さくすると放射熱吸収量は減少する傾向にあることから、本発明においても、被膜の厚みのある程度薄くすることにより放射熱吸収を減らし、可視光線透過率を大きくし、日射熱吸収率、常温熱放射の波長域における放射熱吸収率を小さくすることができる。

- 5 したがって、本発明の被膜の厚みとしては、好ましくは上述した可視光線透過率、日射熱吸収率、及び常温熱放射の波長域における放射熱吸収率の範囲を満たすような厚みとなるようにガラス基板面に薄く塗布すればよく、特に具体的な膜厚の制限はないが、好ましくは下限が $0.01\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.02\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.04\mu\text{m}$ であり、上限が $10\mu\text{m}$ 、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.1\mu\text{m}$ である。被膜が厚すぎると可視光線透過率が低下するのみならず、熱吸収量が増加し、日射熱吸収率及び放射熱吸収率が大きくなる傾向にある。

<放射熱吸収率の測定方法>

- 本発明の熱放射防止ガラスにおける、熱放射防止被膜の常温熱放射の波長域に
15 における放射熱吸収率の測定方法を示す。

- JIS-R-3106の常温熱放射の波長域における測定に準拠して、一般の化学分析用の赤外分光光度計を用い、アルミニウム板の上に被膜を形成してJIS-R-3106の標準反射率の値を用いて反射率を測定した。そして、灰色体の吸収率 α と反射率 ρ と透過率 τ の間に関係式「 $\alpha + \rho + \tau = 1$ 」が成り立つこと
20 に基づいて、吸収率 α を「吸収率 $\alpha = 1 - (\text{反射率}\rho + \text{透過率}\tau)$ 」により求めた。なお、透過率については、アルミニウム板の反射率とアルミニウム板に被膜を形成したときの反射率とを求めて、その差を被膜の透過率とした。

- また、アルミニウム板の上に形成されたときの被膜の放射熱吸収は、放射熱の入射したときと反射して出るときの2回生じるので、吸収率 α は、測定値の $1/2$ とした。この数値を理論値として用い、ガラス表面およびポリエステルフィルム表面に形成した被膜の常温熱放射の波長域における放射熱吸収率とした。また、被膜の表面に生じる反射は0として計算した数値を用いた。

可視光線透過率及び日射熱吸収率は、JIS-R-3106によりガラスとガラスに被膜を形成した状態で測定し、その差を被膜の可視光線透過率及び日射熱

吸収率とした。

(3) 熱放射防止ガラス

次に添付図面に従って、本発明の熱放射防止ガラスについて説明する。

図1は、本発明の熱放射防止ガラスの一例の構造を示す断面図であって、ガラス基板1の片面に、本発明のガラス用水溶性熱放射防止塗料から形成される被膜2が設けられている。前記被膜は、好ましくは可視光線透過率がガラス基板のそれより大きく（より好ましくは90%以上、さらに好ましくは92%以上）、且つ日射熱吸収率及び常温熱放射の波長域における放射熱吸収率が共にガラス基板のそれより小さい（好ましくは日射熱吸収率が0.01~11%、及び常温熱放射の波長域における放射熱吸収率が0.01~20%の）ものである。

本発明の熱放射防止ガラスの形状には特に制限はなく、方形状、円形状、筒状、半球状、球状など任意の形状に形成できるし、また、波形表面、凸凹表面、突起状表面などの表面形状に加工されたガラスでもよい。

なお、図1に示した熱放射防止ガラスの一例は、ガラス基板及び被膜が各々単層の場合の例であるが、本発明においては、ガラス基板及び被膜の一方あるいは両者をさらに多層に構成した複合体とすることもできる。この場合においては、被膜層のうち、閉鎖空間内部側の空気層に接する層（最内層）が上記ガラス用水溶性熱放射防止塗料により形成される熱放射防止被膜となるようにするのが望ましい。

本発明の熱放射防止ガラスは、構築物や建物、車両などの窓ガラスとして用いることができるほか、従来からある構築物や建物、車両などの窓ガラスに後から熱放射防止被膜を形成することもできる。また、本発明の熱放射防止ガラスは、従来の熱線吸収ガラスや熱線反射ガラスと併用することもできる。

このような本発明の熱放射防止ガラスは、具体的には、住宅、保冷倉庫、天井、壁、車両、各種容器などの窓ガラスやガラス建材として効果的に利用することができる。

なお、高温となったガラスからの熱放射を小さくさせるには、反射率が大きく吸収率の小さい金属やセラミックスなどを、ガラス面に被覆して放射熱吸収率を小さくさせることもできるので、従来の技術による製品でも結果的に高温となっ

- たガラスからの放射を低減することは可能であるが、可視光線も反射するので内部が暗くなってしまう。また、反射率の大きい金属層の配置を外気側にするとガラスに吸収された熱は中に多く入射して、内部の熱負荷は増加する。そして、金属層を多層系の中央に配置すると低放射面が閉鎖空間の内部側に配置されないの
- 5 で、やはり内部の熱負荷は低減されず、本発明の効果を得ることはできない。
- つまり、本発明のように、建物や車両などの窓ガラスの内側にシランカップリング剤を用いた塗料からなる放射熱吸収率の小さい被膜を形成させることにより、ガラス本来の可視光線の透明度を損なわずに、高温となったガラスからの常温熱放射だけを防止し、室内や車内の日射による熱負荷を低減させることを可能に
- 10 した熱放射防止ガラスはない。

3. 熱放射防止ガラスの製造方法

- ガラス基板上に被膜を形成して本発明の熱放射防止ガラスを製造する方法としては、ガラス基板の片面に、上述した本発明のガラス用水溶性熱放射防止塗料を
- 15 塗布して塗布層を形成する塗布工程と、前記塗布層を乾燥させて熱放射防止被膜を形成する乾燥工程とを含む。

- シランカップリング剤による処理の方法は、通常、湿式処理または乾式処理がある。本発明のガラス用水溶性熱放射防止塗料の塗布方法は、いずれの方法によるものであってもよく、ガラス基板上に塗布層を形成するのに慣用されている種
- 20 々の方法の中から任意に選ぶことができる。

乾燥工程についても、特に制限はなく、通常塗料の乾燥工程に慣用されている方法を適宜選択することができる。

- この場合、熱放射防止被膜は、可視光線透過率がガラス基板のそれより大きく、且つ日射熱吸収率及び常温熱放射の波長域における放射熱吸収率が共にガラス
- 25 基板のそれより小さくなるように厚みを調整して薄く形成されるのが好ましい。
- より好ましくは、可視光線透過率が90%以上（より好ましくは92%以上）、日射熱吸収率が0.01～11%、及び常温熱放射の波長域における放射熱吸収率が0.01～2.0%となるような厚みとなるように形成するのがよい。

4. 熱放射防止方法

本発明の熱放射防止方法は、上述した本発明の熱放射防止ガラスを、ガラス基板面が日射熱の照射される側に向くように配置して（日射熱を吸収し）、前記熱放射防止被膜面からの熱放射を防止することを特徴とする方法である。すなわち

- 5、熱放射防止ガラスの熱放射防止被膜の形成された面を、建物や車両などの閉鎖空間の内部側に向けて配置する。これにより、日射を吸収して高温となったガラスから内部への熱放射を効果的に防止することができる。

- また、従来からある構築物や建物、車両などの窓ガラスの、室内又は車内等の閉鎖空間内部側の側面に、上記被膜を形成することによっても、高温となったガラスからの常温熱放射を遮断させ、室内や車内の日射による熱負荷を低減させることができる。
- 10

図面の簡単な説明

図1は本発明の熱放射防止ガラスの構造を示す断面図である。

- 15 図1中、1はガラス基板、2は被膜、Aは日射熱の照射される側、Bは閉鎖空間内を示す。

発明を実施するための最良の形態

- 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。
- 20

実施例1

- 陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂を用いて精製した水に CaCO_3 、 NaCl 、 KCl 、 MgSO_4 、 FeSO_4 の塩構成物、および遊離酸として SiO_2 を混合した、全アニオンがそれぞれ51.3、102.7、302.5、558.9、750（単位はいずれも「 mg CaCO_3 /リットル」）の脱イオン水を作成した。
- 25

この水にN- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリエトキシシラン（商品名「KBM603」：信越化学株式会社製）を溶解して0.001%、0.005%、0.01%、0.1%、1.0%、3.0%、5.0%、6.0%（い

ずれも重量%；以下同様）の溶液を作成した。次に、その溶液を60℃に保った恒温槽の中に入れ、24時間経過後の溶液のゲル化の状態を目視により確認した。この結果を表1に示す

表 1

シランカップリング剤	全アニオン 51.3mgCaCO ₃ / ℓ	全アニオン 102.7mgCaCO ₃ / ℓ	全アニオン 302.5mgCaCO ₃ / ℓ	全アニオン 558.9mgCaCO ₃ / ℓ	全アニオン 750mgCaCO ₃ / ℓ
0.001%	◎	◎	◎	◎	△
0.005%	◎	◎	◎	◎	△
0.01%	◎	◎	◎	◎	△
0.1%	◎	◎	◎	◎	△
1.0%	◎	◎	◎	◎	×
3.0%	◎	◎	◎	◎	×
5.0%	◎	◎	◎	◎	×
6.0%	◎	◎	◎	◎	×

◎：ゲル化なし △：ゲル化少しあり ×：ゲル化多い

全アニオンが700mgCaCO₃/リットルを超える脱イオン水にシランカップリング剤N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリエトキシシラン（KBM603：信越化学株式会社製）を混合させると、ゲル化することが分かる。

実施例 2

実施例1で作成した脱イオン水に酢酸を1.2重量%混合した溶液に、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（KBM403：信越化学株式会社製）を溶解して0.001%、0.005%、0.01%、0.1%、1.0%、3.0%、5.0%、6.0%の溶液を作成した。次に、その溶液を60℃に保った恒温槽の中に入れ、24時間経過後の溶液の状態を目視により確認した。この結果を表2に示す。

表 2

試料	全 ア ニ オ ン 51.3mgCaCO ₃ /ℓ	全アニオン 102.7mgCaCO ₃ /ℓ	全アニオン 302.5mgCaCO ₃ /ℓ	全アニオン 558.9mgCaCO ₃ /ℓ	全アニオン 750mgCaCO ₃ /ℓ
0.001 %、	◎	◎	◎	◎	◎
0.005%	◎	◎	◎	◎	◎
0.01%	◎	◎	◎	◎	◎
0.1%	◎	◎	◎	◎	◎
1.0%	◎	◎	◎	◎	◎
3.0%	◎	◎	◎	◎	△
5.0%	◎	◎	◎	◎	△
6.0%	◎	◎	◎	◎	△

◎：ゲル化なし △：ゲル化少しあり ×：ゲル化多い

5

全アニオンが700mgCaCO₃/リットルを超える脱イオン水にγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（KBM403：信越化学株式会社製）を混合させると、ゲル化することが分かる。

10

実施例 3

実施例1で作成した脱イオン水にシランカップリング剤（KBM6123：信越化学株式会社製）を溶解して0.001%、0.005%、0.01%、0.1%、1.0%、3.0%、5.0%、6.0%の溶液を作成した。次に、その溶液を60℃に保った恒温槽の中に入れ、24時間経過後の溶液の状態を目視に

15 より確認した。この結果を表3に示す。

表 3

シランカップリング剤	全 ア ニ オ ン 51.3mgCaCO ₃ /ℓ	全アニオン 102.7mgCaCO ₃ /ℓ	全アニオン 302.5mgCaCO ₃ /ℓ	全アニオン 558.9mgCaCO ₃ /ℓ	全アニオン 750mgCaCO ₃ /ℓ
0.001 %、	◎	◎	◎	◎	△
0.005%	◎	◎	◎	◎	△
0.01%	◎	◎	◎	◎	△
0.1%	◎	◎	◎	◎	△
1.0%	◎	◎	◎	◎	△
3.0%	◎	◎	◎	◎	△
5.0%	◎	◎	◎	◎	×
6.0%	◎	◎	◎	◎	×

◎：ゲル化なし △：ゲル化少しあり ×：ゲル化多い

5

全アニオンが700mgCaCO₃/リットルを超える脱イオン水にシランカップリング剤（KBM6123：信越化学株式会社製）を混合させると、ゲル化することが分かる。

10

実施例 4

実施例1で用いた全アニオン51.3mgCaCO₃/リットルの脱イオン水にN-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリエトキシシラン（KBM603：信越化学株式会社製）を溶解して、ガラス用水溶性熱放射防止塗料である0.01%溶液（試料1）、0.1%溶液（試料2）、1.0%溶液（試料3）、3.0%溶液（試料4）、及び5.0%溶液（試料5）を作成した。

15

次に、一方が開放されている外寸法：縦50cm×横50cm×高さ50cmの同一の発泡スチロール製の箱を8個用意した。さらに、上記ガラス用水溶性熱

放射防止塗料をガラス基板の片面に塗布し乾燥させて熱放射防止被膜を形成させたガラス板（熱放射防止ガラス）、および塗布しないガラス板を用意した。（熱放射防止被膜の厚み；試料1＝0.04 μ m、試料2＝0.05 μ m、試料3＝0.06 μ m、試料4＝0.07 μ m、試料5＝0.08 μ m。ガラス基板の厚み；5 mm）

次いで、上記ガラス板を、熱放射防止ガラスの場合は熱放射防止被膜の形成面が中側になるように、前記発泡スチロール製の箱の開放部分にシリコンシーラントにより密着させ、試験体を作製した。

そして、ガラス板を取り付けた開口部を上に向けて、太陽光線の良く当たる広い場所に設置し、太陽光線を照射したときの箱の中が平衡になったときの温度を測定した。被膜の可視光線透過率、日射熱吸収率及び常温熱放射の波長域における放射熱吸収率は理論値を用いた。このときの外気温は33.8℃であった。この結果を表4に示す。

表 4

試料	被膜の日射 熱吸収率 (%)	常温熱放射の波 長域における放 射熱吸収率 (%)	被膜の可 視光線透 過率 (%)	箱の中の 平衡温度 (℃)
0.01%溶液	0.08	0.12	99.9	50.3
0.1%溶液	0.11	0.55	99.8	50.5
1.0%溶液	0.19	3.24	99.8	50.3
3.0%溶液	0.24	4.21	99.8	50.4
5.0%溶液	0.25	4.78	99.8	50.4
ガラスだけ	11.1 ^{*1}	89.9 ^{*1}	89.1 ^{*1}	52.3

*1) ガラス板のみの日射熱吸収率、放射熱吸収率及び可視光線透過率

0.1%～5.0%の溶液を塗布すると、可視光線透過率が99.8%以上で日射熱吸収率が0.08%～0.25%及び常温熱放射の波長域における放射熱吸収率が0.12%～4.78%の範囲の被膜が形成され、日射が照射されたと

きの箱の中の平衡温度が1. 8℃～2. 0℃低くなり、ガラス表面から箱の中への熱放射が低減することが分かる。

産業上の利用可能性

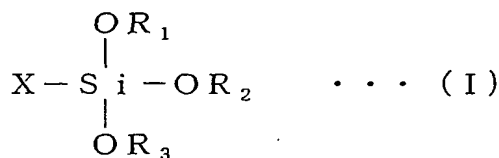
- 5 本発明のガラス用水溶性熱放射防止塗料は、構築物や建物、車両などの窓ガラスとして用いられる種々のガラス基板の片面に塗布し乾燥させることにより、可視光線透過率が大きく且つ日射熱吸収率及び常温熱放射の波長域における放射熱吸収率が小さく、しかも密着性及び耐久性に優れた熱放射防止被膜を、均一且つ簡単に形成させることができる。
- 10 このような熱放射防止被膜をガラス基板の片面に設けた本発明の熱放射防止ガラスは、可視光帯域における透明度が高く、且つ日射により高温となったガラスから被膜側への熱放射を効果的に防止できることから、室内や車内などの閉鎖空間内部側に前記被膜が向くように配置することにより、空間内部への熱放射を効果的に防止して、ガラスに吸収された熱を外気に多く放射させることで内部の熱
- 15 負荷を低減することができる。

また、ガラス本来の可視光線の透明度を損なうことがないため、室内や車内を暗くすることなく、中の温度上昇を抑えることができる。よって、住宅、保冷倉庫、天井、壁、車両、各種容器などの窓ガラスやガラス建材等として効果的に利用することができる。

請求の範囲

1. 下記一般式 (I) で表されるシランカップリング剤を、全アニオン量が 700 mg CaCO₃/リットル以下の脱イオン水に、0.001～10 重量%配合してなることを特徴とする、ガラス用水溶性熱放射防止塗料。

5



10

(式中、Xは有機材料と反応性もしくは相溶性のある基を表す。R₁、R₂、R₃は、各々独立してOH基又は加水分解してシラノールを生成しうる基の中から選ばれ、相互に同一でも異なってもよい。)

15 2. 前記一般式 (I) 中のXが、アミノ基であることを特徴とする、請求項1記載のガラス用水溶性熱放射防止塗料。

3. 陽イオン界面活性剤または非イオン界面活性剤を0.005～3.5 重量%含有する、請求項1又は2記載のガラス用水溶性熱放射防止塗料。

20

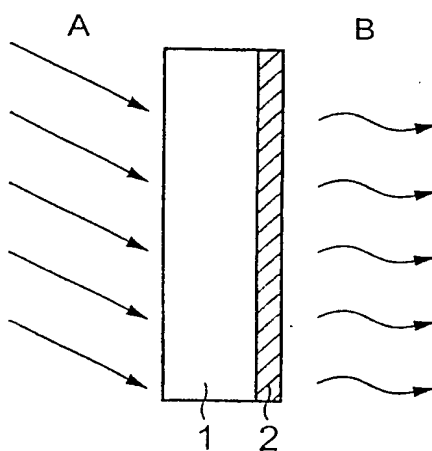
4. ガラス基板の片面に、請求項1～3のいずれかに記載のガラス用水溶性熱放射防止塗料からなる塗布層により形成された熱放射防止被膜を設けたことを特徴とする、熱放射防止ガラス。

25 5. 前記熱放射防止被膜の可視光線透過率がガラス基板の可視光線透過率より大きく、且つ、該熱放射防止被膜の日射熱吸収率及び常温熱放射の波長域における放射熱吸収率がガラス基板の日射熱吸収率及び常温熱放射の波長域における放射熱吸収率よりも小さいことを特徴とする、請求項4記載の熱放射防止ガラス。

30 6. 前記熱放射防止被膜の可視光線透過率が90%以上、日射熱吸収率が0.01～11%、及び常温熱放射の波長域における放射熱吸収率が0.01～20%であることを特徴とする、請求項4又は5記載の熱放射防止ガラス。

7. 前記熱放射防止被膜の厚みが、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項4～6のいずれかに記載の熱放射防止ガラス。
8. ガラス基板の片面に、請求項1～3のいずれかに記載のガラス用水溶性熱放射防止塗料を塗布して塗布層を形成する塗布工程と、前記塗布層を乾燥させて熱放射防止被膜を形成する乾燥工程とを含むことを特徴とする、熱放射防止ガラスの製造方法。
9. 前記熱放射防止被膜の可視光線透過率が90%以上、日射熱吸収率が0.01～11%、及び室温熱放射の波長域における放射熱吸収率が0.01～20%であることを特徴とする、請求項7記載の熱放射防止ガラスの製造方法。
10. 日射熱を吸収したガラスからの熱放射を防止する方法において、請求項4～6のいずれかに記載の熱放射防止ガラスを、前記ガラス基板面が日射熱の照射される側に向くように配置して、前記熱放射防止被膜面からの熱放射を防止することを特徴とする、熱放射防止方法。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C03C17/30, C09D183/08, C09D5/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C03C17/30, C09D183/08, C09D5/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96/04339 A1 (LORD COPR.), 15 February, 1996 (15.02.96), Full text & US 5907015 A & EP 773974 A1 & JP 10-506657 A Full text	1-10
A	JP 8-81238 A (Kabushiki Kaisha Sekuto Kagaku), 26 March, 1996 (26.03.96), Full text (Family: none)	1-10
E, X	JP 2003-183580 A (Kabushiki Kaisha Sekuto Kagaku), 03 July, 2003 (03.07.03), Claims (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 July, 2003 (04.07.03)

Date of mailing of the international search report
15 July, 2003 (15.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ C03C17/30, C09D183/08, C09D5/32

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ C03C17/30, C09D183/08, C09D5/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 96/04339 A1 (LORD CORPORATION) 1996.02.15, 全文 & US 5907015 A & EP 773974 A1 & JP 10-506657 A, 全文	1-10
A	JP 8-81238 A (株式会社セクト化学) 1996.03.26, 全文 (ファミリーなし)	1-10
EX	JP 2003-183580 A (株式会社セクト化学) 2003.07.03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
04.07.03

国際調査報告の発送日
15.07.03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
深草 祐一



4T 9537

電話番号 03-3581-1101 内線 3416